

食品中の重金属元素

I 食品中アルミニウム含量の調理条件などによる影響

藤井 修平・中山 伸
山本 良一

はじめに

生物体は、よく知られているように炭素 (C)・水素 (H)・酸素 (O)・窒素 (N) などの軽い元素から主に作られている。これに加えて、微量元素あるいは極微量元素として原子量の大きな金属元素成分など多種類の元素が生物体に含まれている。金属元素には、砒素 (As)・銅 (Cu)・亜鉛 (Zn)・鉄 (Fe) などのように人間が生命を維持するうえでその摂取が必須である元素もあるが、アルミニウム (Al) などのように比較的多量に含まれているにも関わらず必須とは考えられていない金属元素もある。

アルミニウムは地殻中に多く含まれている元素で、その含量は酸素・ケイ素について3番目に多く、地殻上層 16 km の範囲で約 8% と見積もられている。地殻中では、アルミニウムは主に不溶性のケイ酸アルミニウムや酸化アルミニウムの形で存在している¹⁾。歴史的にみると、アルミニウムはエルステッドにより 19 世紀初頭に見いだされた元素で、当時から他の金属に比べ軽いことから注目を集め、ナポレオン 3 世は軍事的利用のためにその研究を奨励したといわれている。19 世紀後半にはすでに家庭で台所用品として使われていたが、その後のジュラルミンなどの合金の発明とも相まって、現在、アルミニウムの利用はアルミホイルやビールの缶から旅客機までと言われるほど多岐にわたっている。

我々はアルミニウムを日常的に食物から摂取しているといわれている。例えば、チーズ・ビール²⁾・茶などの食品から制酸剤などの医薬品あるいは飲料水³⁾にアルミニウムが混入しているし、調理器具として使用しているアルミ製容器から溶けだしたアルミニウムも食物に含まれる。世界保健機構 (WHO) の有害評価基準によれば、アルミニウム化合物の許容摂取量は一週間当たり 7.0 mg/kg・weight と設定されている。これは、体重 50 kg のヒトで考えれば、一週間当たり 350 mg までアルミニウムを摂取しても大丈夫という量になる。

最近、老人性痴呆症として話題になっているアルツハイマー病とアルミニウムの関係が指摘されている。正常なヒトの脳におけるアルミニウム濃度は、0~0.6 ppm の範囲であると報告されている¹⁾。アルミニウムとアルツハイマー病との因果関係は明確にされていないが、アルツハイマー病患者の脳におけるアルミニウム含量は正常人に比べ 10~30 倍高いといわれている。統計的にはアルツハイマー病で苦しむ人の割合が 65 歳までで 5%、80 歳を越

すと 20% に達する⁴⁾。飲料水のアルミニウム濃度が 0.11 ppm の地域では 0.01 ppm の地域に比べアルツハイマー病の発病率が 1.5 倍高いと英国で報告された⁵⁾。また、それまで脳血液関門を通過しないと考えられていたアルミニウムは、血液中の鉄結合タンパク質のトランスフェリンと結合し脳血液関門を通過することもわかってきた⁶⁾。そうしたことから、これまで、比較的多量に摂取しても問題なしと考えられてきたアルミニウムに大きな関心を持たれるようになってきている。

本研究では、ビールやジュースなどのアルミ缶からアルミニウムが溶出しているかどうか、あるいは、アルミ鍋からアルミニウムが溶出するかなどを検討した。

実験材料と方法

a) 市販飲料および市販ラーメン

市販飲料：アルミニウムは酸性溶液やアルカリ溶液に溶けやすいと考えられる。充填されている内容物が酸性の飲料は多くみられるが、アルカリ性を示す飲料はない。そこで、アルミ缶に充填された酸性を示すと考えられる次の飲料を試料として選択した。缶ビール (A 社製)・缶ビール (B 社製)・100% オレンジジュース (K 社製)・サイダー (K 社製)。比較のため、アルミニウムに充填されていない瓶ビール (A 社製) 及び紙パックに充填された 100% オレンジジュース (M 社製) を併せて試料とした。

市販ラーメン：アルミ鍋からのアルミニウム溶出が調理によって生じるかどうかを検討するため、市販ラーメンをその調理法に従って調理し、得られたスープを試料として分析した。市販ラーメンは、S 社製ラーメンを用いた。調理に使用した鍋としては、アルミニウム製の打ち出し鍋 (T 社製) 及び比較のためステンレス製鍋 (T 社製) を用いた。

b) アルミニウム溶出に対する pH の影響

アルミニウム製鍋からのアルミニウム溶出に対する pH の影響を比較検討するため pH の異なった緩衝液を調製した。また、アルミニウムはキレートされて溶解が容易となることも考え併せて、pH の相違のみでなく緩衝液に使う素材の相違も比較検討した。この目的のために、クエン酸緩衝液とビストリスプロパン (BTP-HCl) 緩衝液を調製し用いた。

クエン酸緩衝液：クエン酸にクエン酸ナトリウムを加えることで異なった pH の 0.2 M クエン酸緩衝液を調製した。調製した緩衝液の pH は、それぞれ 1.2, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.4 であった。

ビストリスプロパン-HCl 緩衝液：ビストリスプロパンに塩酸を加えることで異なった pH の 0.1 M ビストリスプロパン緩衝液を調製した。調製した緩衝液の pH は、それぞれ 6.2, 6.9, 7.5, 8.5, 9.5 であった。

c) アルミニウムレベルの測定

アルミニウムの測定は、原子吸光分光光度計 (島津, AA-670 型) を用いて分析した。アルミニウムの分析は原子化により高温が必要なため、アセチレンに助燃剤として笑気ガス

(N₂O) を加え分析した。缶ビールなどの飲料およびラーメンスープについては、凍結乾燥させることで 20 倍に濃縮した試料を分析した。緩衝液に関しては、調製した 15 ml の緩衝液をアルミ製鍋に移しガスバーナーにかけて一分間沸騰処理した。冷却後、抽出液の体積を 15 ml にあわせた後、アルミニウムを測定した。

d) pH の測定

アルミニウム分析に供した試料の pH は、pH メーター (M-11 型, 堀場製) を用いて測定した。

結果と考察

アルミニウムは、濃硝酸を除く無機酸によく溶けることが知られている。市販のアルミニウム缶飲料としてビールやオレンジジュースなどの酸性を示す食品を選び、それぞれについて pH の測定及びアルミニウム含量の分析を行った。その結果を示したのが表 1 である。

表 1 に示したように、実験に供した試料の pH は 2.7~4.1 の範囲であった。この pH 範囲では、アルミニウムの溶けでる可能性が十分に考えられるが、原子吸光分光光度計で測定したところいずれの試料も 0.1 ppm 以下であった。アルミニウム缶飲料に使用されている素材からのアルミニウムの溶出は問題とならないレベルと思われる。また、市販ラーメンをその調理法に従ってアルミ鍋で調理し、得られたスープについてその pH とアルミニウム含量を測定した。スープの pH は 5.9 と弱酸性であった。ここには、そのデータを示していないが、アルミニウム鍋からのアルミニウムの溶出はアルミ缶飲料の場合と同じく 0.1 ppm 以下で問題となるレベルではなかった。

次に、アルミニウム鍋からのアルミニウムの溶出に対する pH の影響を緩衝液を用い検討した。その結果を示したのが表 2 である。クエン酸緩衝液についてみると、いずれの pH においてもアルミニウム鍋からアルミニウムの溶出が確認された。クエン酸はアルミニウムをキレートすると考えられるから、特に中性付近の pH でのアルミニウムの溶出にはクエン酸によるキレート作用が大きく関与しているのではないかと考えられる。たとえば、クエン酸緩衝液 pH 7.4 でのアルミニウム濃度は 245 ppm に対して BTP-HCl 緩衝液 pH 7.5

表 1 市販アルミニウム缶飲料の pH とアルミニウム濃度 (ppm)

製 品	pH	Al 濃度 (ppm)
缶ビール (A 社製)	3.75	<0.1 ppm
*瓶ビール (A 社製)	3.75	<0.1 ppm
缶ビール (B 社製)	4.1	<0.1 ppm
100% オレンジジュース (K 社製)	2.6	<0.1 ppm
サイダー (K 社製)	2.7	<0.1 ppm
*100% オレンジジュース紙パック (M 社製)	3.7	<0.1 ppm

*比較のため、瓶ビールおよび紙パックオレンジジュースの値も示す。

表2 アルミニウム鍋からのアルミニウム金属元素溶出に対する pH と緩衝液の影響

緩衝液	pH	Al 濃度 (ppm)
0.2 M クエン酸緩衝液	1.2	12.8±6.9
0.2 M クエン酸緩衝液	2.0	6.1±2.3
0.2 M クエン酸緩衝液	3.0	4.4±2.4
0.2 M クエン酸緩衝液	4.0	3.9±2.0
0.2 M クエン酸緩衝液	5.0	4.8±1.8
0.2 M クエン酸緩衝液	6.0	18.6±9.9
0.2 M クエン酸緩衝液	7.4	245.0±40.8
0.1 M BTP-HCl 緩衝液	6.2	0.7
0.1 M BTP-HCl 緩衝液	6.9	0
0.1 M BTP-HCl 緩衝液	7.5	0
0.1 M BTP-HCl 緩衝液	8.5	1.5
0.1 M BTP-HCl 緩衝液	9.5	13.0

*) BTP-HCl : ビスートリスプロパン緩衝液

*) クエン酸緩衝液の実験結果については、3回の測定平均値と標準誤差を示す。BTP-HCl 緩衝液に関しては、1回の測定の結果である。

の場合にアルミニウムは検出できなかった。この相違は、pH 差ではなく緩衝液調製に使用したクエン酸とビスートリスプロパンの違いを反映しているのではないかと考えられる。つまり、ほぼ同じ pH でありながらクエン酸緩衝液で処理した場合にアルミニウムが多量に溶出してきたのは、クエン酸のアルミニウムに対するキレート作用に因るのではないかと考えられる。また、クエン酸緩衝液の pH 低下に従ってアルミニウム濃度が増加する傾向がみられるが、pH の低下によりアルミニウムが Al^{3+} として溶出していることを反映しているものと考えられる (図 1)。本実験では、3つの異なった古アルミニウム製鍋を実験に使用した。その鍋底の痛み程度には差があった。データを示していないが、アルミニウムの溶出程度は、痛みのひどい鍋ほど高い傾向がみられた。使い込み、傷の多くなった鍋ほどアルミニウムの溶出が容易になると思われる。この点、調理に使用するアルミニウム製鍋には注意する必要があると考えられる。

BTP-HCl 緩衝液については、pH 9.5 とアルカリ性が強くなった条件でアルミニウムの溶出が 13.0 ppm と増加した。これは、アルカリ性が強まったことによりアルミニウムがアルミン酸として溶けだしたことを反映しているのではないかと考えられる。

アルミニウムは酸性では Al^{3+} となり、このイオン化した状態でアルミニウムは酵素作用の阻害や遺伝子発現あるいは神経伝達の阻害などいろいろな毒性を示すが、中性やアルカリ性でアルミニウムは水酸化アルミニウムあるいはアルミン酸となるためにその毒性が激減する⁷⁾。今回の研究で、アルミニウム鍋からのアルミニウム溶出は、主にクエン酸のキレート作用に基づくと考えられる。また、中性付近でクエン酸の存在下ではアルミニウム製の調理器具から簡単にアルミニウムが溶出する事がわかった。例えば、クエン酸などの有機酸を多く含む果実を使いジャムやマーマレードをアルミニウム鍋で調製する場合などにはアルミニウム鍋からアルミニウムが溶出すると予想される。

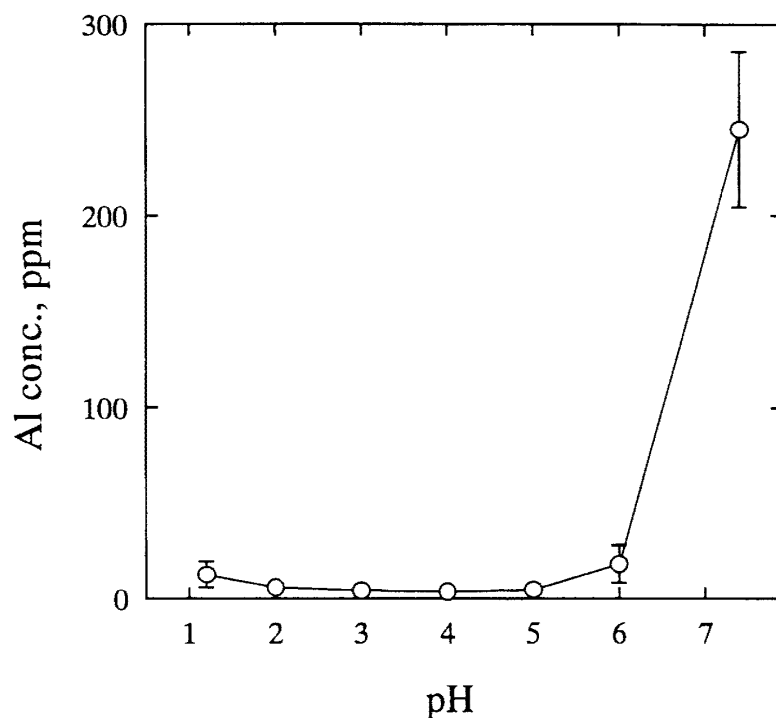


図1 アルミ鍋からのアルミニウム溶出に対する pH の影響。緩衝液としてクエン酸緩衝液を使用した。クエン酸緩衝液を 15 ml とり、アルミ鍋に入れ一分間加熱処理した。処理液に含まれるアルミニウムレベルを原子吸光分光光度計で分析した。測定は異なった鍋で 3 回行い、その平均値と標準誤差を示す。

中性付近でアルミニウムは水酸化アルミニウムの形をとっており、その毒性はこれまで問題視されてこなかった。可能性は低いかもしれないが、摂取されたアルミニウムが体内でいろいろな形に変換され、場合によっては毒性の強い Al^{3+} になる可能性がある。アルミニウムとアルツハイマー病の因果関係については未だハッキリしていない。しかしながら、年齢が進むほど脳内のアルミニウム含量が高くなると報告されている⁸⁾。これが、調理時に使用する器具に由来しているのかどうか明らかではないとはいえ、いたずらにアルミニウムを摂取することは避けるべきだろう。その為に、調理時に使用するアルミニウム鍋などは、新しいものに取り替えるなどの注意が必要であろう。

謝辞

本研究は、一部、平成 10 年度帝塚山学園特別研究費で行われた。

文献

- 1) Fasman, G. D. and Moore, C. D. (1994) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **91**: 11232-11235.
- 2) Lovell, M. A. et al. (1993) *Ann. Neurol.* **33**: 36-42.
- 3) Massey, R. C. and Taylor, D. (1988) Aluminum in food and the environment: the proceeding of a symposium organised by the Environment and Food Chemistry Groups of the Royal Society of Chemistry, London.
- 4) Claggett, M. S. (1989) *J. Am. Diet. A.* **89**: 392-396.
- 5) Martyn C. N. (1989) *Lancet* **1**: 59-62.

- 6) Roskams, A. J. and Connor, J. R. (1990) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **87** : 9024–9027.
- 7) Birchall, J. D. (1995) *Chem. Soc. Rev.* **24** : 351–355.
- 8) Tokutake, S. (1995) *Neurosci. Lett.* **185** : 99–102.